

IMPROVED SOLID HIGH POLYMER ELECTROLYTIC FUEL CELL**Publication number:** JP6231780**Publication date:** 1994-08-19**Inventor:** TAMURA MASAYUKI; JITSUBATA KIYOSHIGE;
HIGUCHI YOSHIAKI; MIYAKE HARUHISA**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- International:** *H01M8/02; H01M8/10; H01M8/02; H01M8/10; (IPC1-7):*
H01M8/02; H01M8/10**- European:****Application number:** JP19930039418 19930203**Priority number(s):** JP19930039418 19930203[Report a data error here](#)**Abstract of JP6231780**

PURPOSE: To provide low electric resistance and high mechanical strength to achieve high performance of a fuel cell by forming a positive ion exchange film forming the cell, of a parfluorocarbon polymer containing sulfonic acid group, which is reinforced with a parfluorocarbon polymer nonwoven fabric having a net structure. **CONSTITUTION:** The denier number of the warp of a parfluorocarbon polymer woven fabric is 20-100 or preferably 30-75, and the denier number of the weft is 20-200, or preferably 30-100, while the density of the warp and the weft is 10-50 strings/inch or preferably 15-30 strings/inch. The intersection between the warp and the weft is flattened, and the thickness is 40-120mum, or preferably 50-85mum. When the denier number of the warp and the weft is small, reinforcing effect is insufficient, whereas, when the number is large, a pin hole or a crack is formed. For a sulfonic acid type parfluorocarbon complex, a fluorovinyl compound or tetrafluoroethylene is used as usual.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-231780

(43)公開日 平成6年(1994)8月19日

(51)Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
H 01 M 8/02 E 8821-4K
8/10 8821-4K

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-39418

(22)出願日 平成5年(1993)2月3日

(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 田村 正之
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者 實方 清成
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者 橋口 義明
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改良した固体高分子電解質型燃料電池

(57)【要約】

【目的】低い電気抵抗及び大きい機械的強度を有する固体高分子電解質を用いた高性能の固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

【構成】縦糸、横糸がともに太さが50デニール、密度が20本/インチを有し、偏平化後の厚さ60μmのポリテトラフルオロエチレン製織布で補強したスルホン酸基を有するペーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を固体高分子電解質とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】縦糸のデニール数が20～100、横糸のデニール数が20～200、縦糸及び横糸密度が10～50本／インチであり、縦糸及び横糸の交点が偏平化されて、厚み40～120μmにせしめたパーフルオロカーボン重合体織布で補強されたスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を、固体高分子電解質とすることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】パーフルオロカーボン重合体織布が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルコキシビニルエーテル、又はポリテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンからなる請求項1の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体が $CF_2 = CF_2$ と $CF_2 = CF - (OCF_2CFX)_n - O_q - (CF_2)_m - A$ (式中 $m = 0 \sim 3$ 、 $n = 0 \sim 12$ 、 $q = 0$ 又は1、 $X = F$ 又は CF_3 、 $A =$ スルホン酸型官能基)との共重合体である請求項1又は2の固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体高分子電解質型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年プロトン伝導性の高分子膜を電解質として用いる燃料電池（固体高分子電解質型燃料電池）の研究が進んでいる。固体高分子電解質型燃料電池は、低温で作動し出力密度が高く小型化が可能であるという特徴を有し、車載用電源等の用途に対し有力視されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本用途に用いられる高分子膜は、通常厚さ100～200μmのプロトン伝導性イオン交換膜が用いられ、特にスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜が基本特性に優れ広く検討されている。しかし、現在提案されている陽イオン交換膜の電気抵抗は、より高出力密度の電池を得る観点から必ずしも十分に低いとは言えない。

【0004】陽イオン交換膜の電気抵抗を低減する方法としてはスルホン酸基濃度の増加と膜厚の低減があるが、スルホン酸基濃度の著しい増加は膜の機械的強度を低下させたり、長期運転において膜がクリープし易くなり耐久性を低下させるなどの問題点が生じる。一方膜厚の低減は膜の機械的強度を低下させたり、更にガス拡散電極との接合等の加工性・取扱い性を低下させるなどの問題点が生じる。

【0005】上記の問題点を解決する方法として、スルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体のフィ

ルムとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の多孔体との複合陽イオン交換膜が提案された（マーク・W・バーブルッジら、AIChEジャーナル、1992年、38, 93）が、膜厚は薄くできるものの多孔体状のPTFEでは膜の電気抵抗が十分に低下しないことがわかつた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものであり、所定の網目構造を有するパーフルオロカーボン重合体織布で補強されたスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を固体高分子電解質とする固体高分子電解質型燃料電池を提供するものである。

【0007】本発明において補強材として用いられるパーフルオロカーボン重合体としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシビニルエーテルの如きパーフルオロオレフィンの単独又は共重合体が例示される。その具体例としてはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン（FEP）、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピルビニルエーテル（PF A）、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール、ポリパーフルオロブテニルビニルエーテルなどが挙げられるが、特にPTFEが特性上好ましい。

【0008】かかる重合体は特定の網目構造を有する織布状の形態で補強材とされる。これらの織布形態は上記文献で知られたPTFE多孔体と比較して補強の割合が網目構造として任意に選定可能であること、織布の開口率を高めても補強効果が高く電気抵抗の上昇が低いこと、更に寸法安定性に優れること等の利点を有する。

【0009】本発明においては、パーフルオロカーボン重合体織布は、縦糸のデニール数が20～100、好ましくは30～75、横糸のデニール数が20～200、好ましくは30～100であり、縦糸及び横糸密度が10～50本／インチ、好ましくは15～30本／インチであり、さらに縦糸及び横糸の交点が偏平化されて、厚みが40～120μm、好ましくは50～85μmにせしめられた構造を有する。縦糸、横糸のデニール数が上記範囲より小さい場合には補強効果が不十分となり、一方大きい場合にはピンホールやクラックが発生し易いという欠点が生じる。

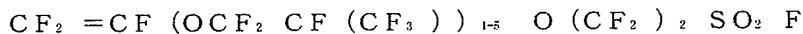
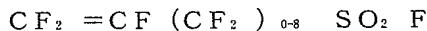
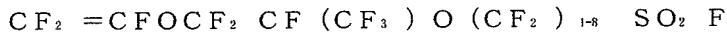
【0010】各縦糸、横糸は、上記の範囲の細糸であればモノフィラメント、マルチフィラメントのいずれも適用可能であるが、マルチフィラメントの場合には、糸断面の偏平化による布開口率の減少に伴う膜抵抗の上昇を極小にできるので、好ましく採用可能である。縦糸及び横糸密度が上記範囲より小さい場合には目ずれが生じ易

くなるなるとともに、補強効果が不十分である。また上限より大きい場合には膜抵抗が上昇する。

【0011】また、織布は、平板プレスやロールプレスなどにより偏平化され、その厚みを40~120μm、好みくは50~80μmにせしめられる。織布が偏平化されない場合には、これにより電気抵抗を増大させずに、ピンホールやクラックの発生が抑制できることが見い出された。

【0012】パーフルオロカーボン重合体織布による陽イオン交換膜の補強する方法は特に限定されず、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体、又は分散液を織布に含浸させた後乾燥、造膜を行うキャスティング法や、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体膜状物と織布とを熱溶融プレスにより積層する方法等も適用される。

熱溶融プレス法としては平板プレス、真空プレス等のバ*



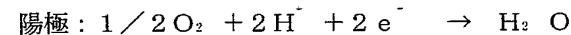
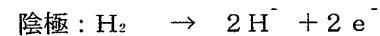
などが挙げられる。かかるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体中のスルホン酸基の濃度、即ちイオン交換容量としては0.5~2.0ミリ当量/gラム乾燥樹脂、更には0.7~1.6ミリ当量の範囲が好ましい。イオン交換容量がこの範囲より低い場合には膜の電気抵抗が大きくなり、一方高い場合には膜の機械的強度が十分でない。

【0015】補強されたスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜は通常の、既知の手法に従ってその表面にガス拡散電極を密着させ、次いで集電体をとりつけ、燃料電池として組み立てられる。

【0016】ガス拡散電極は通常白金触媒微粒子を担持させた導電性のカーボンブラック粉末をポリテトラフルオロエチレンなどの疎水性樹脂結着材で保持させた多孔質体のシートよりなるが、該多孔質体はスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体や該重合体で被覆された微粒子を含んでいてもよい。

【0017】ガス拡散電極はスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜に対して加熱プレス法等により密着される。集電体には燃料ガス又は酸化剤ガスの通路となる溝が形成された、導電性カーボン板等が用いられる。

【0018】水素ガス燃料電池では、陽極側に水素ガスが供給され陰極側には酸素或いは空気が供給され、次の反応により化学エネルギーが電気エネルギーに変換される。



【0019】

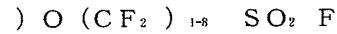
【実施例】

実施例1

* ッチ法や連続ロールプレス法等の連続法が挙げられる。陽イオン交換膜の全厚みは、70~300μm、好みくは80~120μmが採用される。

【0013】本発明で用いられるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体としては、従来より公知の重合体が広く採用される。一般式 $CF_2 = CFO (CF_2 CF X)_{n-1} O (CF_2)_{m-1} A$ (式中 $m=0~3$ 、 $n=0~12$ 、 $q=0$ 又は1、 $X=F$ 又は CF_3 、 $A=$ スルホン酸型官能基)で表されるフルオロビニル化合物と、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、又はパーフルオロアルコキシビニルエーテルの如きパーフルオロオレフィンとの共重合体が例示される。

【0014】上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、



20 特開平2-88645号公報に記載されている方法に準拠し、イオン交換容量1.0ミリ当量/g乾燥樹脂である、 $CF_2 = CFO (CF_2 CF CF_3) O (CF_2)_{2-8} SO_2 F$ とテトラフルオロエチレンとの共重合体を得た。この共重合体を220°Cで押し出し製膜し、厚さ50μmのフィルムを得た。

【0020】次に縦糸、横糸ともに太さが50デニール、偏平化後の厚みが60μm、密度が27本/インチのポリテトラフルオロエチレン製織布を用意した。220°Cでロールを用いて、上記2枚のフィルムとの間にポリテトラフルオロエチレンにより構成される上記織布を挿入し積層することにより補強陽イオン交換膜を得た。この膜を、ジメチルスルホキシド30重量%と、苛性カリ15重量%との混合水溶液中で加水分解を行い、水洗した後1Nの塩酸中に浸漬した。得られた膜を水洗し、膜の四辺を専用治具で拘束した後60°C、1時間乾燥しサンプル陽イオン交換膜を得た。

【0021】(強度測定) この陽イオン交換膜を90°Cの純水中に浸漬した後、引っ張り強度を測定したところ3.9kg/cm幅であった。

40 【0022】(膜抵抗測定) 陽イオン交換膜を1Mの硫酸に25°C、24時間浸漬した後、交流比抵抗を測定した。電解液は1Mの硫酸であり、白金製の電極を用いた。有効膜面積は1.87cm²であり、測定温度25°Cに設定した。横河ヒューレットパッカー社のLCRメータを用い、交流比抵抗を測定した結果は12.6Ωcmであった。

【0023】比較例1

実施例1で得られた、同一のイオン交換容量1.0ミリ当量/g乾燥樹脂である、 $CF_2 = CFO (CF_2 CF CF_3) O (CF_2)_{2-8} SO_2 F$ とテトラフルオロエチ

レンとの共重合体からなる厚さ $50 \mu\text{m}$ の押し出しフィルムを 2 枚を用い、 220°C でロールを用いて、フィルム同志を貼合させて得られる無補強の陽イオン交換膜を実施例 1 と同様な処理を施し、強度測定及び抵抗測定を実施したところ、引っ張り強度（幅方向）は $1.9 \text{ kg}/\text{cm}$ 、交流比抵抗は $12.6 \Omega\text{cm}$ であった。

【0024】実施例 2

実施例 1 で得られた織布で補強された陽イオン交換膜の燃料電池特性を評価した。白金触媒微粒子を担持させたカーボンブラック粉末にポリテトラフルオロエチレンを混入し、ロールプレスを用いて厚さ $250 \mu\text{m}$ のシート状のガス拡散電極を作製した。上記 2 枚のガス拡散電極との間に上記陽イオン交換膜を挿入し平板熱プレス機を用いて積層することにより膜電極接合体を作製した。膜電極接合体の白金触媒量は膜面積 cm^2 あたり 1 mg であった。次に膜電極接合体をチタン製の集電体、PTFE 製のガス供給室、ヒーターの順番ではさみ、有効膜面積 9 cm^2 の燃料電池を組み上げた。セルの温度を 80°C に保ち、正極に酸素、負極に水素をそれぞれ 5 気圧で*

* 供給した時の電流密度に対する端子電圧を測定したところ電流密度 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 、セル電圧 0.60 V であった。

【0025】比較例 2

比較例 1 で製造した補強されていない陽イオン交換膜に對し、実施例 2 と同様な方法により燃料電池を組み上げた後、同様な条件下で電流密度に対する端子電圧を測定したところ電流密度 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 、セル電圧が 0.60 V であった。

10 【0026】上記の結果からわかるように、実施例 1 の陽イオン交換膜は比較例 1 の膜に比べ、大きな引張り強度を有するにもかかわらず、ほぼ同一の燃料電池を保持できることがわかった。

【0027】

【発明の効果】従来にない低い電気抵抗と高い機械的強度を有する補強陽イオン交換膜を固体高分子電解質とすることにより高性能の固体高分子電解質型燃料電池が得られる。

フロントページの続き

(72) 発明者 三宅 晴久

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内